

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-204494

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 29/788  
29/792  
21/316

識別記号 庁内整理番号  
S 7352-4M

F I

技術表示箇所

H 01 L 29/78 371

審査請求、未請求 請求項の数8 (全11頁)

(21)出願番号 特願平5-17117

(22)出願日 平成5年(1993)1月7日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 中西 俊郎

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 佐藤 泰久

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 柏谷 昭司 (外1名)

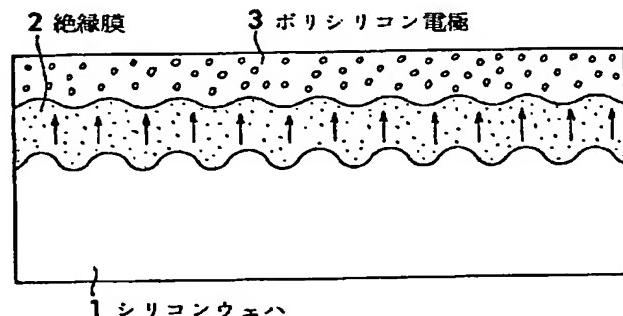
(54)【発明の名称】 絶縁膜の形成方法および半導体素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 絶縁膜の形成方法と半導体素子の製造方法に  
関し、絶縁膜を通して電荷を注入した場合、正孔捕獲による  
絶縁破壊が生じ難い絶縁膜を提供する。

【構成】 シリコンウェハ1の表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を化学エッティングによって形成した後、このシリコンウェハの表面を熱酸化して絶縁膜2を形成する。また、シリコンウェハの表面の凹凸を形成する方法として、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を塩酸、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して自然酸化膜に厚い部分と薄い部分を形成し、この自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液によってエッティングする方法、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を硝酸、あるいは、アンモニア、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄する方法を、また、シリコンウェハの表面を紫外線を照射した状態で塩素ガスによりドライエッティングする方法を採用できる。

本発明の絶縁膜の形成方法の原理説明図



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコンウェハの表面に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の滑らかな凹凸を化学的エッティングによって形成した後、該シリコンウェハの表面を熱酸化することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項2】自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を塩酸、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液によってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項3】自然酸化膜を有するシリコンウェハを硝酸によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液によってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項4】自然酸化膜を有するシリコンウェハをアンモニア、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコン表面をフッ酸、硝酸混合液によって表面をエッティングしてシリコンウェハ表面に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項5】自然酸化膜を有するシリコンウェハを塩酸、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコン表面を紫外線を照射した状態で塩素ガスによってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項6】自然酸化膜を有するシリコンウェハを硝酸によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコン表面を紫外線を照射した状態で塩素ガスによってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項7】自然酸化膜を有するシリコンウェハをアンモニア、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコン表面を紫外線を照射した状態で塩素ガスによってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期 $1 \sim 20\text{ nm}$ の滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項8】請求項1から請求項7までのいずれか1項に記載された絶縁膜の形成方法によって形成した絶縁

2

膜の上に電極を形成する工程を含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フラッシュメモリ、EPROM等の半導体素子において、酸化膜からなる絶縁膜を通してフローティングゲートに電荷を多数回注入しても破壊し難い絶縁膜の形成方法に関する。これらのフローティングゲートを有する半導体素子においては、フローティングゲートに注入され蓄積された電荷が、この半導体素子に与える電源を切っても長期間保持されるため、不揮発性を有する。

【0002】近年、半導体集積技術の向上によりこの種のメモリ素子の記憶容量が増大しており、従来のROMとしての用法の他に、フロッピーディスク、ハードディスク等の磁気ディスクに代替できる記憶媒体としての期待が高まっている。このように、磁気ディスク等の記憶媒体を不揮発性を有する半導体記憶素子によって代替することができれば、機械的可動部分がなくなり、信頼性が高まるとともに、アクセスタイムが短縮されるという利点がある。

## 【0003】

【従来の技術】従来のEEPROM等の半導体記憶素子においても、薄いゲート絶縁膜を通してフローティングゲートに電荷をトンネル注入していた。ところが、フラッシュメモリのように、これを磁気ディスク等の記憶媒体に代替することになると、書き込み回数が飛躍的に多くなり、絶縁膜を通して注入される累積電荷量が飛躍的に増大する。電荷の書き込みによる絶縁膜の劣化に与える重要な要因は、絶縁膜に印加される電界強度ではなく、絶縁膜を通して流れる電流密度である。

【0004】今日の一般的半導体製造工程における研磨技術は高度化しているため、半導体記憶素子を製造する際にもその研磨技術を用いるため、研磨した後のシリコンウェハの表面の平坦性は極めて良好である。このように平坦なシリコンの表面に薄い酸化膜を形成し、これをゲート絶縁膜として用いるフラッシュメモリ等においては、この絶縁膜が全面的に均一な膜厚を有しているため、この絶縁膜を通して電荷をトンネル注入する場合には、高い電界を印加することが必要である。

【0005】図10は、従来のシリコンウェハ上に形成された絶縁膜を用いたMOSダイオードの説明図である。この図において、41はシリコンウェハ、42は絶縁膜、43はポリシリコン電極、44は欠陥である。

【0006】この図に示されているように、従来のシリコンウェハ41の表面は通常の研磨技術を用いて研磨されるため平坦であり、その表面を熱酸化することによって形成される絶縁膜42も基本的に平坦で均一な厚さを有する。しかし、製造段階の局部的なプロセス環境に起因して、シリコンウェハ41の表面上にパーティクルや

10

20

30

40

40

50

重金属の付着や結晶欠陥等の欠陥44が生じることを避けることができず、この欠陥によって絶縁膜42が薄くなり、あるいは局部的に低抵抗化することがあった。

【0007】このように、絶縁膜42に実効的に低抵抗化した欠陥44が生じると、この上に形成されたポリシリコン電極43との間に電圧を印加する場合、この低抵抗化した欠陥44を含む部分に集中的に電流が流れ、さらにそこに正孔が捕獲されて電界強度を高くして、さらに電流の集中化を招くという正帰還を生じ、絶縁膜42が破壊される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、通常の研磨技術によって研磨されるために平坦化されていたシリコンウェハの表面に平坦で均一な膜厚の絶縁膜が形成され、この絶縁膜を通して長時間あるいは多数回にわたって電荷を注入すると、この絶縁膜に局部的に絶縁破壊を生じるといった問題を生じていた。本発明は、絶縁膜を通して一定の電荷を注入した場合、正孔捕獲による絶縁破壊が生じ難い絶縁膜を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる絶縁膜の形成方法においては、シリコンウェハの表面に周期1～20nmの滑らかな凹凸を化学的エッティングによって形成した後、該シリコンウェハの表面を熱酸化する工程を採用した。

【0010】この場合、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を塩酸、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期1～20nmの厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液によってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期1～20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することができる。

【0011】またこの場合、自然酸化膜を有するシリコンウェハを硝酸によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期1～20nmの厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液によってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期1～20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することができる。

【0012】またこの場合、自然酸化膜を有するシリコンウェハをアンモニア、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期1～20nmの厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコン表面をフッ酸、硝酸混合液によって表面をエッティングしてシリコンウェハ表面に周期1～20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することができる。

【0013】またこの場合、自然酸化膜を有するシリコンウェハを塩酸、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄して該自然酸化膜に周期1～20nmの厚い部分と薄い部分を形成し、該自然酸化膜を通してシリコン表面を

紫外線を照射した状態で塩素ガスによってエッティングしてシリコンウェハ表面に周期1～20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することができる。

【0014】また、上記の各絶縁膜の形成方法によって形成した絶縁膜の上にポリシリコン等フローティングゲートを形成して長寿命の電荷蓄積型半導体素子を製造することができる。

【0015】

【作用】ここで、本発明の絶縁膜の形成方法の各形式ごとにその作用を説明する。

(第1形式) 図1は、本発明の絶縁膜の形成方法の原理説明図である。この図において、1はシリコンウェハ、2は絶縁膜、3はポリシリコン電極である。

【0016】本発明の絶縁膜の形成方法においては、この図に示されたように、シリコンウェハ1の表面上に、熱酸化膜である絶縁膜2が形成され、その上にポリシリコン電極3が形成されて、MOSダイオードが形成される。そして、シリコンウェハ1の表面、すなわちシリコンウェハ1と絶縁膜2の界面(Si-SiO<sub>2</sub>界面)には、絶縁膜2の膜厚と比較して長くない短周期の凹凸が滑らかに、かつ、均一に形成されている。

【0017】このMOSダイオードのシリコンウェハ1とポリシリコン電極3の間に電圧を印加して絶縁膜2に電界を形成すると、従来のMOSダイオード(図10参照)のように平坦なSi-SiO<sub>2</sub>界面を用いた場合に比べて電流が増加する。逆に、同じ電流を得るには、シリコンウェハの表面すなわちSi-SiO<sub>2</sub>界面が平坦である場合より、シリコンウェハの表面に凹凸があるほうが低電圧でよく、これが正孔捕獲を抑制することになる。

【0018】図2は、本発明の絶縁膜の形成方法の工程説明図である。この図において、11はシリコンウェハ、12は凹凸を有する自然酸化膜、13は絶縁膜、14はポリシンコン電極である。この工程図によって本発明の絶縁膜の形成方法を説明する。

【0019】第1工程(図2(A)参照)

シリコンウェハ11の表面に短い周期で厚さむら或いは組成むらのある自然酸化膜を形成する。この図では自然酸化膜12が厚さむらを有する場合を示しているが、後の説明で明らかのように、この自然酸化膜が組成むらを有する場合でも本発明の効果を生じる。

【0020】第2工程(図2(B)参照)

この短い周期の厚さむら或いは組成むらを有する自然酸化膜を通してシリコンウェハ11の表面をエッティングすることにより、シリコンウェハ11の表面に自然酸化膜のむらに対応した短い周期の凹凸を形成する。

【0021】第3工程(図2(C)参照)

表面に短い周期の凹凸が形成されたシリコンウェハ11の表面を熱酸化して、その凹凸形状が保持されるような薄い絶縁膜13を形成する。

【0022】第4工程(図2(D)参照)  
凹凸を有する薄い絶縁膜13の上にポリシンコン電極14を堆積してMOSダイオードを形成する。

【0023】なお、シリコンウェハ11の表面に形成される自然酸化膜の厚さむら或いは組成むら、およびシリコンウェハ11の表面の凹凸の周期は、1~20nmの範囲にある場合に良好な結果が得られ、また、第2形式以降で説明する加熱洗浄によって容易に形成される。

【0024】図3は、本発明によって形成されたMOSダイオードの原理説明図であり、その(A)は従来例、(B)は本発明の例を示している。この図において、21, 31はシリコンウェハ、22, 32は絶縁膜、23, 33はポリシリコン電極である。

【0025】この図に示されているように、従来例では、シリコンウェハ21と絶縁膜22の界面(Si-SiO<sub>2</sub>界面)は平坦で、その上に均一な厚さdの絶縁膜22を有し、さらにその上にポリシリコン電極23が形成されており、本発明の例ではシリコンウェハ31と絶縁膜32の界面(Si-SiO<sub>2</sub>界面)には周期4w、高低差d<sub>0</sub>を有する短周期の凹凸が多数均一に形成されており、その上にポリシリコン電極33が形成されている。

【0026】従来例のMOSダイオードのように、平坦なSi-SiO<sub>2</sub>界面を流れる電流J<sub>d</sub>は下記のように表される。

$$J_d = CE^2 \exp(-B/E)$$

$$C = q^3 m / 16 \pi^2 h m_{ox} \phi_0$$

$$B = 4 (2m_{ox})^{1/2} \phi_0^{3/2} / 3q h$$

ここで、Eは電界強度、mは静止電子の質量、qは電子の電荷、hはプランク定数、m<sub>ox</sub>は酸化膜中の電子の有効質量、φ<sub>0</sub>は界面のバリアの高さを表している。

【0027】本発明の絶縁膜の形成方法によって形成したMOSダイオードのように、凹凸のあるSi-SiO<sub>2</sub>界面では、-wから+wまでを1区間とする平均電流密度Jは下記のように表される。

$$J \approx J_d |1 + (\alpha \delta)^2 / 6|$$

$$\delta = d_0 / d, \quad \alpha = \beta / E$$

この式で明らかなように、凹凸のあるSi-SiO<sub>2</sub>界面では平坦な場合に比較して|1 + (αδ)<sup>2</sup>/6|倍電流が流れ易くなるため、同一電荷量を注入するのに低電界或いは短時間で充分である。

【0028】一方、TDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)寿命τ<sub>bd</sub>は下記のように表される(I. C. Chen et al., IEEE Electr. Dev. Lett. EDL-8, 140 (1987) 参照)。

$$\tau_{bd} \propto \exp((B+H)/E_{ox})$$

$$B \approx 240 \text{ MV/cm}, \quad H \approx 80 \text{ MV/cm}$$

ここでB=4(2m)<sup>1/2</sup>φ<sub>0</sub><sup>3/2</sup>/3qh, J<sub>d</sub>≈e-B/E<sub>ox</sub>で表されるFN電流の係数、φ<sub>0</sub>はバリアの高

さ、E<sub>ox</sub>は酸化膜にかかる電界強度である。したがって、一定電流を得るために、従来例より電界強度を下げることができるため、絶縁膜の寿命を延ばすことができる。

【0029】(第2形式)この形式においては、自然酸化膜に周期1~20nmの厚い部分と薄い部分を形成する方法として、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を塩酸、過酸化水素、水混合液で加熱洗浄する方法を用いている。そしてこの自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液でエッチングしてシリコンウェハ表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することによって絶縁膜を形成する。

【0030】化学的方法によって形成されたシリコンウェハの表面の凹凸は滑らかで、かつ、均一であり、この上に形成された熱酸化膜の耐劣化性が改善される。

【0031】(第3形式)この形式においては、自然酸化膜に周期1~20nmの厚い部分と薄い部分を形成する方法として、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を硝酸で加熱洗浄する方法を用いている。そして、この自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液でエッチングしてシリコンウェハ表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することによって絶縁膜を形成する。

【0032】そしてこの自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液でエッチングしてシリコンウェハ表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することによって絶縁膜を形成する。

【0033】化学的方法によって形成されたシリコンウェハの表面の凹凸は滑らかで、かつ、均一であり、この上に形成された熱酸化膜の耐劣化性が改善される。

【0034】(第4形式)この形式については、自然酸化膜に周期1~20nmの厚い部分と薄い部分を形成する方法として、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面をアンモニア、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄する方法を用いている。そして、この自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面をフッ酸、硝酸混合液でエッチングしてシリコンウェハ表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することによって絶縁膜を形成する。

【0035】化学的方法によって形成されたシリコンウェハの表面の凹凸は滑らかで、かつ、均一であり、この上に形成された熱酸化膜の耐劣化性が改善される。

【0036】(第5形式)この形式においては、自然酸化膜に周期1~20nmの厚い部分と薄い部分を形成する方法として、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を塩酸、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄する方法を用いている。そして、この自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面を紫外線を照射した状態で塩素ガスを用いてエッチングして、シリコンウェハ表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することによって絶縁膜を形成する。

とによって絶縁膜を形成する。

【0037】化学的方法によって形成されたシリコンウェハの表面の凹凸は滑らか、かつ、均一であり、この上に形成された熱酸化膜の耐劣化性が改善される。

【0038】(第6形式)この形式においては、自然酸化膜に周期1~20nmの厚い部分と薄い部分を形成する方法として、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面を硝酸によって加熱洗浄する方法を用いている。

【0039】そして、この自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面を紫外線を照射した状態で塩素ガスを用いてエッティングして、シリコンウェハ表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することによって絶縁膜を形成する。化学的方法によって形成されたシリコンウェハの表面の凹凸は滑らか、かつ、均一であり、この上に形成された熱酸化膜の耐劣化性が改善される。

【0040】(第7形式)この形式においては、自然酸化膜に周期1~20nmの厚い部分と薄い部分を形成する方法として、自然酸化膜を有するシリコンウェハの表面をアンモニア、過酸化水素、水混合液によって加熱洗浄する方法を用いている。

【0041】そして、この自然酸化膜を通してシリコンウェハの表面を紫外線を照射した状態で塩素ガスを用いてエッティングして、シリコンウェハ表面に周期1~20nmの滑らかな凹凸を形成した後、熱酸化することによって絶縁膜を形成する。化学的方法によって形成されたシリコンウェハの表面の凹凸は滑らか、かつ、均一であり、この上に形成された熱酸化膜の耐劣化性が改善される。

#### 【0042】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。  
(第1実施例)第1実施例の絶縁膜の形成方法を、先に説明した図2を用いて説明する。

#### 【0043】第1工程(図2(A)参照)

シリコンウェハ11の表面に1~20nmの短い周期で厚さむらのある自然酸化膜12を形成する。

#### 【0044】第2工程(図2(B)参照)

この厚さむらのある自然酸化膜12を通してシリコンウェハ11の表面を化学的エッティングすることにより、シリコンウェハ11の表面に自然酸化膜の厚さのむらに対応した短い周期の凹凸を形成する。

#### 【0045】第3工程(図2(C)参照)

シリコンウェハ11の表面の凹凸形状が保持されるように、シリコンウェハ11の表面を熱酸化して10nm以下の薄い絶縁膜13を形成する。酸化温度は1000℃以下である。

#### 【0046】第4工程(図2(D)参照)

絶縁膜13の上にポリシリコン電極14を厚さ200nm堆積する。

#### 【0047】(第2実施例)第2実施例の絶縁膜の形成

方法を、先に説明した図2を用いて説明する。

#### 【0048】第1工程(図2(A)参照)

自然酸化膜を有するシリコンウェハ11を、塩酸、過酸化水素、水(2:3:6)の混合液によって10分間加熱洗浄する。この加熱洗浄によって、シリコンウェハ11の表面に1~20nmの短い周期で厚さむらのある自然酸化膜12を形成する。上記の塩酸は特に重金属を除去する効果と自然酸化膜に凹凸を形成する効果を持っている。

#### 10 【0049】第2工程(図2(B)参照)

次いで、室温で、この厚さむらのある自然酸化膜を通してシリコンウェハ11の表面を、フッ酸、硝酸(1:1000)混合液によって50秒間エッティングする。このエッティングによって、シリコンウェハ11の表面は平均10nm除去され、自然酸化膜のむらに対応した短い周期の滑らかな凹凸が形成される。

#### 【0050】第3工程(図2(C)参照)

シリコンウェハ11の表面を、温度1000℃、8%酸素/窒素雰囲気によって2分54秒間酸化して7nmの酸化膜を形成する。この熱酸化によって、シリコンウェハ11の表面に、表面の凹凸形状が保持される10nm以下の薄い絶縁膜13が形成される。

#### 【0051】第4工程(図2(D)参照)

酸化膜上にポリシリコン電極14を200nm堆積する。

【0052】図4は、エッティング後のシリコンウェハ表面の原子間力顕微鏡写真であり、その(A)は第2実施例による場合、(B)は従来例による場合を示している。図4(A)にみられるように、この実施例の処理

30 (HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O → HF/HNO<sub>3</sub>)によって、Si-SiO<sub>2</sub>界面(シリコンウェハの上の絶縁膜の表面)に、高さ2~20nm、周期5nmの凹凸が多数形成されている。一方、従来の例のように、研磨したシリコンウェハを塩酸、過酸化水素、水混合液で加熱洗浄しただけで酸化した場合のSi-SiO<sub>2</sub>界面(シリコンウェハの上の絶縁膜の表面)は非常に平坦であることがわかる。

【0053】図5は、各工程によるシリコンウェハの表面粗さを比較する図である。この図のfに示されるよう

40 に、この実施例によって形成されたSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸は、比較するために示された従来例によって形成されたSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aの1.8倍にもなっていることがわかる。なお、この場合、エッティング深さを10nmとした場合である。

【0054】図6は、シリコンウェハのエッティング量と表面粗さの関係図である。この図に示されるように、エッティング深さが0nmから10nmに至るまではシリコンウェハの表面粗さが増加するが、エッティング深さが10nmを超えると逆に平坦になる傾向があるから、エッティング深さを5~30nmの範囲内に収めることが望ま

しい。

【0055】図7は、各工程による定電流累積破壊特性を比較する図である。この測定は、MOSダイオードに形成した面積 $1.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ の電極に電流密度 $2.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ の電流を流した強制劣化試験のTDDB特性を示している。この図によると、この実施例のMOSダイオードの10%破壊寿命cは、比較のために示された従来の例aに比較して1200倍も長くなっている。

【0056】図8は、各工程による定電圧累積破壊特性を比較する図である。この図は、MOSダイオードに形成した面積 $1.09 \text{ cm}^2$ の電極145個に対して、電界 $9 \text{ MV/cm}$ 印加した場合の定電圧TDDB特性を示している。この図から、比較のため示された従来例のMOSダイオードaとこの実施例によるMOSダイオードcの曲線によると、定電圧TDDB寿命は電界強度が一定であるため、前処理による影響は僅少であることがわかる。

【0057】図9は、各工程によるC-V特性を比較する図であり、その(A)は第2実施例のMOSダイオード、(B)は従来例のMOSダイオードを示している。この図は、quasi-static C-V特性を示しているが、この実施例によって形成したMOSダイオードのC-V特性(A)と従来例によるMOSダイオードのC-V特性(B)を比較しても、前処理による格別の差が生じていないことがわかる。

【0058】また、これらのC-V特性の垂下部の曲線の対比することによって、H<sub>2</sub>アニールで界面のダングリングボンドは充分終端されていて、Si-SiO<sub>2</sub>界面に凹凸があっても界面準位を増加させる要因になっていないことがわかる。

【0059】(第3実施例) 第3実施例の絶縁膜の形成方法を、先に説明した図2を用いて説明する。

#### 第1工程(図2(A)参照)

自然酸化膜を有するシリコンウェハ11を、硝酸によって10分間加熱洗浄する。この加熱洗浄によって、シリコンウェハ11の表面に1~20nmの短い周期で厚さむらのある自然酸化膜が形成される。上記の硝酸は特に重金属を除去する効果と自然酸化膜に凹凸を形成する効果を持っている。

#### 【0060】第2工程(図2(B)参照)

次いで、厚さむらのある自然酸化膜を通してシリコンウェハ11の表面を、室温でフッ酸、硝酸(1:1000)混合液によって50秒間エッチングする。このエッチングによって、シリコンウェハ11の表面は平均10nm除去され、自然酸化膜のむらに対応した短い周期の滑らかな凹凸が形成される。

#### 【0061】第3工程(図2(C)参照)

シリコンウェハ11の表面を、温度1000℃、8%酸素/窒素雰囲気で2分54秒間酸化して7nmの酸化膜

を形成する。この熱酸化によって、シリコンウェハ11の表面に、表面の凹凸形状が保持される10nm以下の薄い酸化膜が形成される。

#### 【0062】第4工程(図2(D)参照)

酸化膜上にポリシリコン電極14を200nm堆積する。

【0063】図5のeに示されているように、この実施例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸は、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aの8倍にもなっていることがわかる。

【0064】(第4実施例) 第4実施例の絶縁膜の形成方法を、先に説明した図2を用いて説明する。

#### 【0065】第1工程(図2(A)参照)

自然酸化膜を有するシリコンウェハ11を、アンモニア、過酸化水素、水(1:1:5)の混合液によって10分間加熱洗浄する。この加熱洗浄によって、シリコンウェハ11の表面に1~20nmの短い周期で厚さむらのある自然酸化膜が形成される。上記のアンモニアは特に付着しているパーティクルを除去する効果と自然酸化膜に凹凸を形成する効果を持っている。

#### 【0066】第2工程(図2(B)参照)

厚さむらのある自然酸化膜を通してシリコンウェハ11の表面を、室温でフッ酸、硝酸(1:1000)の混合液によって50秒間エッチングする。このエッチングによって、シリコンウェハ11の表面は平均10nm除去され、自然酸化膜のむらに対応した短い周期の滑らかな凹凸が形成される。

#### 【0067】第3工程(図2(C)参照)

シリコンウェハ11の表面を、温度1000℃、8%酸素/窒素雰囲気によって2分54秒間酸化して7nmの酸化膜を形成する。この熱酸化によって、シリコンウェハ11の表面に、表面の凹凸形状が保持される10nm以下の薄い酸化膜が形成される。

#### 【0068】第4工程(図2(D)参照)

酸化膜上にポリシリコン電極14を200nm堆積する。

【0069】図5のcに示されているように、この実施例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸は、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aの4倍にもなっていることがわかる。

【0070】(第5実施例) 第5実施例の絶縁膜の形成方法を、先に説明した図2を用いて説明する。

#### 第1工程(図2(A)参照)

自然酸化膜を有するシリコンウェハ11を、塩酸、過酸化水素、水(2:3:6)の混合液によって10分間加熱洗浄する。この加熱洗浄によって、シリコンウェハ11の表面に1~20nmの短い周期で厚さむらのある自然酸化膜が形成される。

#### 【0071】第2工程(図2(B)参照)

次いで、紫外線照射下の塩素ガス暴露によって表面を1

## 11

0 nmエッティングすると、自然酸化膜のむらに対応した短い周期の滑らかな凹凸が形成される。

## 【0072】第3工程(図2(C)参照)

シリコンウェハ11の表面を、温度1000°C、8%酸素／窒素雰囲気で2分54秒間酸化して7nmの酸化膜を形成する。この熱酸化によって、シリコンウェハ11の表面に、表面の凹凸形状が保持される10nm以下の薄い酸化膜が形成される。

## 【0073】第4工程(図2(D)参照)

酸化膜上にポリシリコン電極を200nm堆積する。

【0074】図5のdに示されるように、この実施例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸は、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aの7倍にもなっていることがわかる。

【0075】なお、図5のbは、シリコンウェハの表面のダメージ層や不純物を含む層を除去するために一旦酸化し、この酸化膜を除去した後に改めて酸化膜を形成する、いわゆる犠牲酸化を行った場合を示すもので、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aと同程度の凹凸を有していることを示している。

【0076】この実施例によって形成したMOSダイオードに形成した面積 $1.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ の電極に対して電流密度 $2.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ を印加した結果、図7のbに示されるように、定電流TDDDB特性における10%破壊寿命は従来例(Ref) aに比較して3倍も長くなることがわかる。

【0077】また、この実施例によって形成したMOSダイオードに形成した面積 $0.09 \text{ cm}^2$ の電極145個に対して電界9MV/cm印加した結果、図8のbに示されているように、定電圧寿命は電界強度が一定であるため、前処理による差は小さいことがわかる。

【0078】(第6実施例) 第6実施例の絶縁膜の形成方法を、先に説明した図2を用いて説明する。

## 第1工程(図2(A)参照)

自然酸化膜を有するシリコンウェハ11を、硝酸によって10分間加熱洗浄する。この加熱洗浄によって、シリコンウェハ11の表面に1~20nmの短い周期で厚さむらのある自然酸化膜が形成される。

## 【0079】第2工程(図2(B)参照)

次いで、紫外線照射下の塩素ガス暴露によって表面を10nmエッティングすると、自然酸化膜のむらに対応した短い周期の滑らかな凹凸が形成される。

## 【0080】第3工程(図2(C)参照)

シリコンウェハ11の表面を、温度1000°C、8%酸素／窒素雰囲気で2分54秒間酸化して7nmの酸化膜を形成する。この熱酸化によって、シリコンウェハ11の表面に、表面の凹凸形状が保持される10nm以下の薄い酸化膜が形成される。

## 【0081】第4工程(図2(D)参照)

## 12

酸化膜上にポリシリコン電極14を200nm堆積する。図5のdに示されるように、この実施例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸は、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aの7倍にもなっていることがわかる。

【0082】なお、図5のbは、シリコンウェハの表面のダメージ層や不純物を含む層を除去するために一旦酸化し、この酸化膜を除去した後に改めて酸化膜を形成する、いわゆる犠牲酸化を行った場合を示すもので、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aと同程度の凹凸を有していることを示している。

【0083】この実施例によって形成したMOSダイオードに形成した面積 $1.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ の電極に対して電流密度 $2.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ を印加した結果、図7のbに示されるように、定電流TDDDB特性における10%破壊寿命は従来例(Ref) aに比較して3倍も長くなることがわかる。

【0084】また、この実施例によって形成したMOSダイオードに形成した面積 $0.09 \text{ cm}^2$ の電極145個に対して電界9MV/cm印加した結果、図8のbに示されているように、定電圧寿命は電界強度が一定であるため、前処理による差は小さいことがわかる。

【0085】(第7実施例) 第7実施例の絶縁膜の形成方法を、先に説明した図2を用いて説明する。

## 第1工程(図2(A)参照)

自然酸化膜を有するシリコンウェハ11を、アンモニア、過酸化水素、水混合液によって10分間加熱洗浄する。この加熱洗浄によって、シリコンウェハ11の表面に1~20nmの短い周期で厚さむらのある自然酸化膜が形成される。

## 【0086】第2工程(図2(B)参照)

次いで、紫外線照射下の塩素ガス暴露によって表面を10nmエッティングすると、自然酸化膜のむらに対応した短い周期の滑らかな凹凸が形成される。

## 【0087】第3工程(図2(C)参照)

シリコンウェハ11の表面を、温度1000°C、8%酸素／窒素雰囲気で2分54秒間酸化して7nmの酸化膜を形成する。この熱酸化によって、シリコンウェハ11の表面に、表面の凹凸形状が保持される10nm以下の薄い酸化膜が形成される。

## 【0088】第4工程(図2(D)参照)

酸化膜上にポリシリコン電極14を200nm堆積する。図5のdに示されるように、この実施例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸は、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aの7倍にもなっていることがわかる。

【0089】なお、図5のbは、シリコンウェハの表面のダメージ層や不純物を含む層を除去するために一旦酸化し、この酸化膜を除去した後に改めて酸化膜を形成す

13

る、いわゆる犠牲酸化を行った場合を示すもので、比較するために示された従来例によって形成したSi-SiO<sub>2</sub>界面の凹凸aと同程度の凹凸を有していることを示している。

【0090】この実施例によって形成したMOSダイオードに形成した面積 $1.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ の電極に対して電流密度 $2.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ を印加した結果、図7のbに示されるように、定電流TDDDB特性における10%破壊寿命は従来例(Ref) aに比較して3倍も長くなることがわかる。

【0091】また、この実施例によって形成したMOSダイオードに形成した面積 $0.09 \text{ cm}^2$ の電極145個に対して電界 $9 \text{ MV/cm}$ 印加した結果、図8のbに示されているように、定電圧寿命は電界強度が一定であるため、前処理による差は小さいことがわかる。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、シリコンウェハの上に絶縁膜を介して形成されたポリシリコン電極の間に電界を印加しても、シリコンウェハと絶縁膜の界面の凹凸によって注入される電荷の量が平均化されるため、絶縁膜の寿命を延長する効果を奏し、将来性が大きいフラッシュメモリ等の実用化、あるいはその信頼性向上に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の絶縁膜の形成方法の原理説明図である。

【図2】本発明の絶縁膜の形成方法の工程説明図であ

14

\*る。

【図3】本発明によって形成されたMOSダイオードの原理説明図であり、その(A)は従来例、(B)は本発明の例を示している。

【図4】エッティング後のシリコンウェハ表面の原子間力顕微鏡写真であり、その(A)は第2実施例による場合、(B)は従来例による場合を示している。

【図5】各工程によるシリコンウェハの表面粗さを比較する図である。

10 【図6】シリコンウェハのエッティング量と表面粗さの関係図である。

【図7】各工程による定電流累積破壊特性を比較する図である。

【図8】各工程による定電圧累積破壊特性を比較する図である。

【図9】各工程によるC-V特性を比較する図であり、その(A)は第2実施例のMOSダイオード、(B)は従来例のMOSダイオードを示している。

20 【図10】従来のシリコンウェハ上に形成された絶縁膜を用いたMOSダイオードの説明図である。

【符号の説明】

1, 11, 21, 31, 41 シリコンウェハ

2, 13, 22, 32, 42 絶縁膜

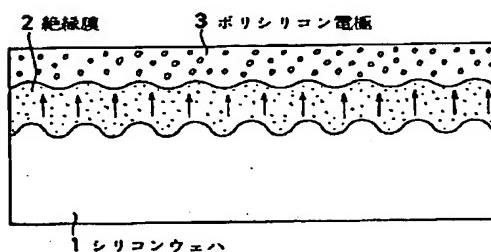
3, 14, 23, 33, 43 ポリシリコン電極

12 凹凸を有する自然酸化膜

44 欠陥

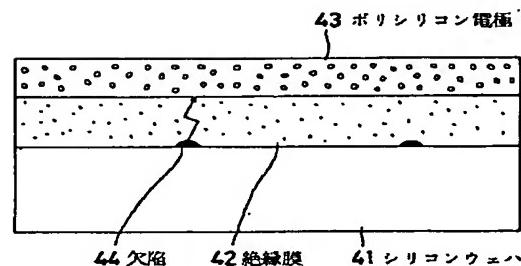
【図1】

本発明の絶縁膜の形成方法の原理説明図



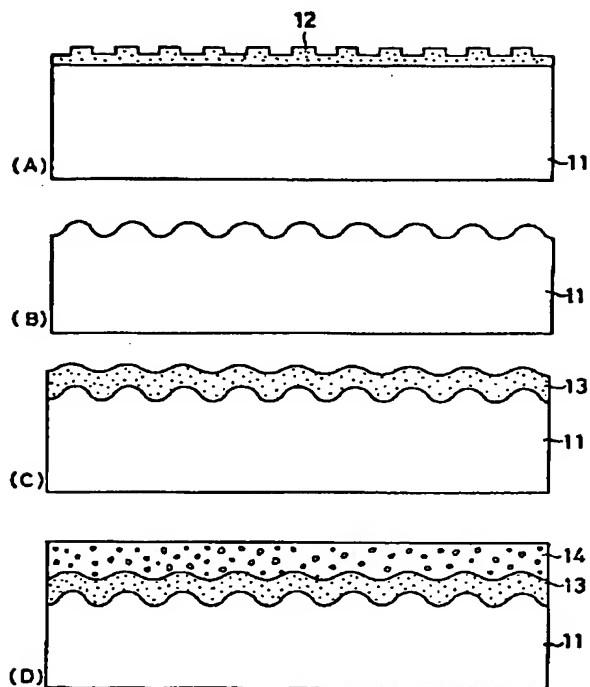
【図10】

従来のシリコンウェハ上に形成された絶縁膜を用いたMOSダイオードの説明図



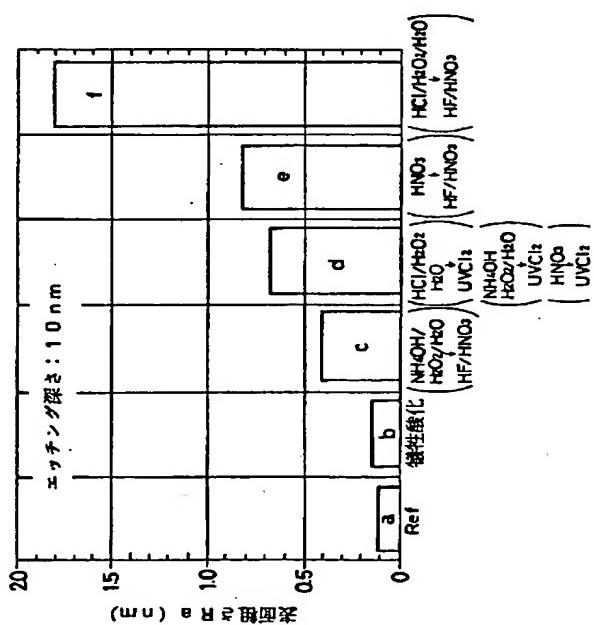
【図2】

本発明の絶縁膜の形成方法の工程説明図



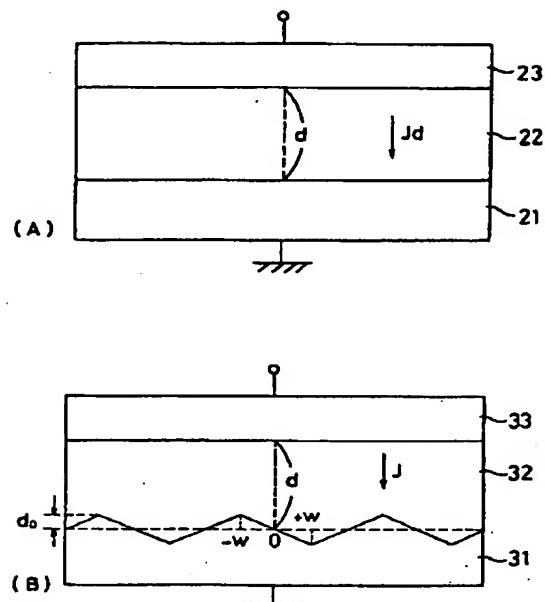
【図5】

各工程によるシリコンウェハの表面粗さを比較する図



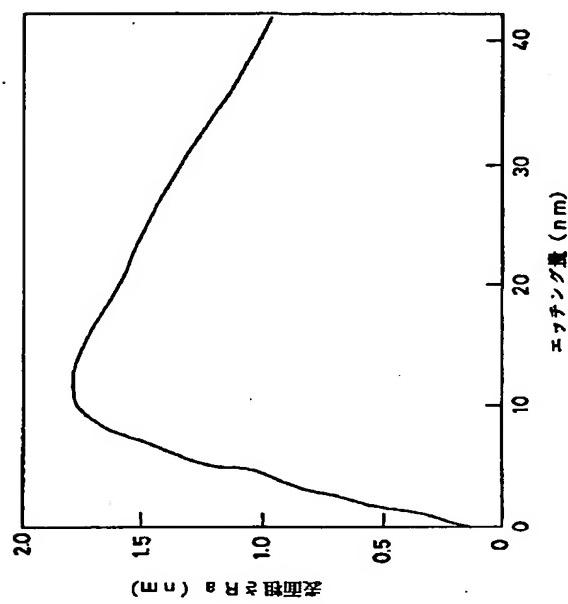
【図3】

本発明によって形成されたMOSダイオードの原理説明図

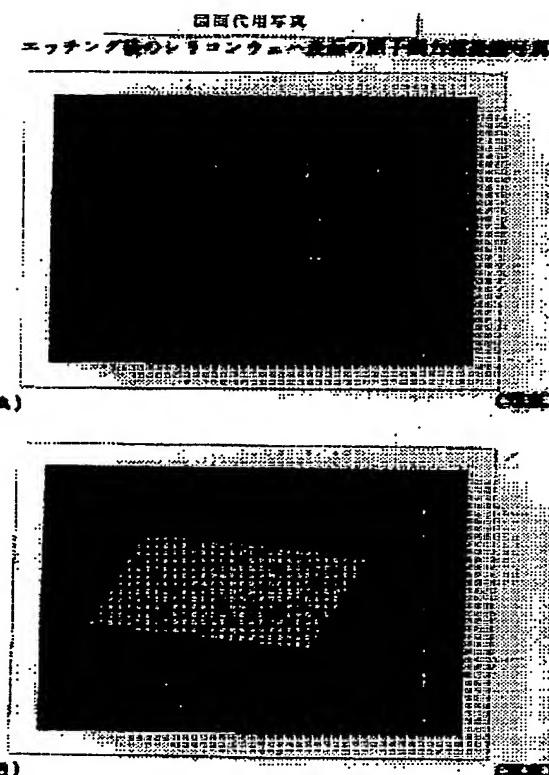


【図6】

シリコンウェハのエッティング量と表面粗さの関係図

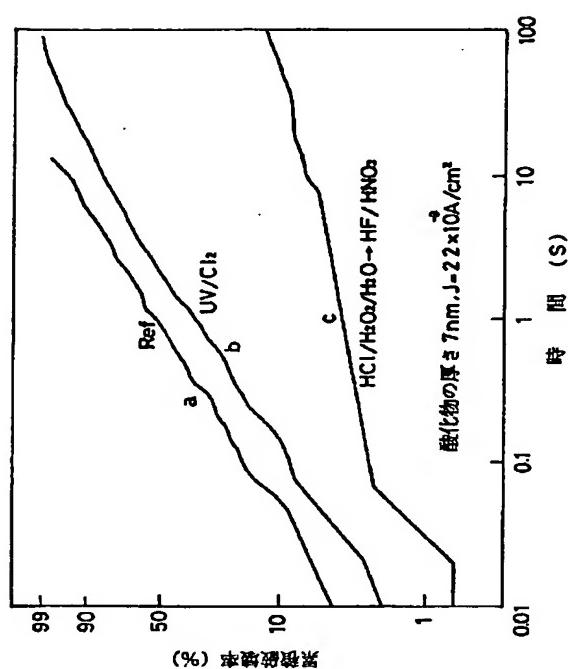


【図4】



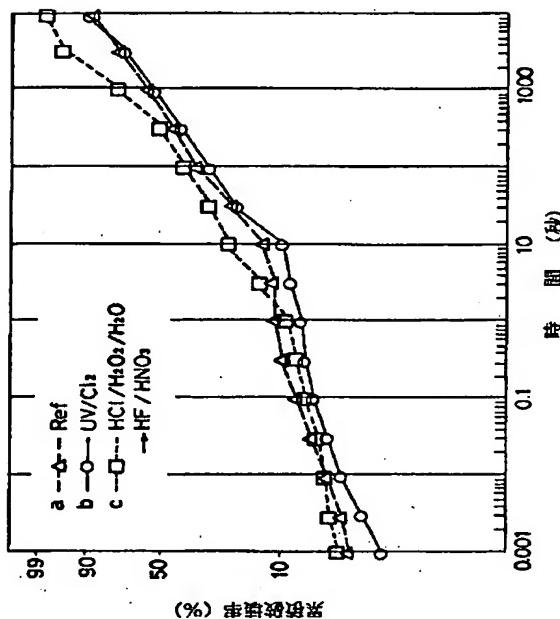
【図7】

各工程による定電流累積破壊特性を比較する図



【図8】

各工程による定電圧累積破壊特性を比較する図



【図9】

各工程によるC-V特性を比較する図

